# Best Available Copy

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

\_(11)Publication number :-

-11-140275

(43)Date of publication of application: 25.05.1999

(51)Int.Cl.

CO8L 63/00 CO8L 79/00 3/30 HO1B HO5K 1/03

(21)Application number: 09-308791

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

11.11.1997

(72)Inventor: HAYASHI TOSHIAKI

**NAKAJIMA NOBUYUKI** 

# (54) POLYFUCTIONAL CYANIC ACID ESTER RESIN COMPOSITION AND PRINTED CIRCUIT **BOARD**

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition giving a cured material having high heat-resistance (Tg) by including a specific resin composition, a polyfunctional cyanic acid ester resin and a curing catalyst as essential components.

SOLUTION: This resin composition is produced by including (A) a resin composition produced by the prereaction of an epoxy resin with a curing catalyst to effect the partial reaction, (B) a polyfunctional cyanic acid ester resin (e.g. a cyanate resin derived from bisphenol A) and (C) a curing catalyst (e.g. an imidazole compound). The component A is preferably produced e.g. by dissolving (i) an epoxy resin preferably derived from bisphenol A and tetrabromobisphenol A, (ii) a curing catalyst (e.g. an imidazole compound) and optionally (iii) a curing agent (e.g. dicyandiamide) in (iv) an organic solvent and reacting the components at 60–160° C to attain a conversion of 3-40%.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-140275

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

| (51) Int.Cl.6 |       | 識別記号             | FI                         |  |  |  |  |
|---------------|-------|------------------|----------------------------|--|--|--|--|
| C08L          | 63/00 |                  | C 0 8 L 63/00 A            |  |  |  |  |
|               | 79/00 |                  | 79/00 Z                    |  |  |  |  |
| H 0 1 B       | 3/30  |                  | H 0 1 B 3/30 H             |  |  |  |  |
| H 0 5 K       | 1/03  | 6 1 0            | H05K 1/03 610L             |  |  |  |  |
|               |       |                  | 審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁) |  |  |  |  |
| (21)出願番号 4    |       | 特願平9-308791      | (71) 出願人 000002093         |  |  |  |  |
|               |       |                  | 住友化学工業株式会社                 |  |  |  |  |
| (22)出願日       |       | 平成9年(1997)11月11日 | 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号    |  |  |  |  |
|               |       |                  | (72)発明者 林 利明               |  |  |  |  |
|               |       |                  | 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式<br>会社内 |  |  |  |  |
|               |       |                  | (72)発明者 中島 伸幸              |  |  |  |  |
|               |       |                  | 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式        |  |  |  |  |
|               |       |                  | 会社内                        |  |  |  |  |
|               |       |                  | (74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)    |  |  |  |  |
|               |       |                  |                            |  |  |  |  |
|               |       |                  |                            |  |  |  |  |
|               |       |                  |                            |  |  |  |  |
|               |       |                  |                            |  |  |  |  |
|               |       |                  |                            |  |  |  |  |

## (54) 【発明の名称】 多官能シアン酸エステル樹脂組成物およびプリント配線板

### (57)【要約】

【課題】シアン酸エステルーエポキシ樹脂系組成物にお いて、従来の方法で得られた硬化物よりも耐熱性(T g) の高い樹脂組成物およびこれらを絶縁材料として用 いたプリント配線板を提供すること。

【解決手段】(A)エポキシ樹脂を硬化触媒とのプレリ アクションにより部分反応させて得られる樹脂組成物と (B) 多官能シアン酸エステル樹脂と(C) 硬化触媒と を必須成分とする多官能シアン酸エステル樹脂組成物及 びそれを必須成分として絶縁材料に用いたプリント配線 板。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) エポキシ樹脂を硬化触媒とのプレリアクションにより部分反応させて得られる樹脂組成物と(B) 多官能シアン酸エステル樹脂と(C) 硬化触媒とを必須成分とする多官能シアン酸エステル樹脂組成物。【請求項2】(A) 成分がエポキシ樹脂を硬化剤と硬化触媒とのプレリアクションにより部分反応させて得られる樹脂組成物である請求項1に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。

【請求項3】(A)成分の原料であるエポキシ樹脂がテトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAのグリシジルエーテルとの反応物である請求項1または2に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。

【請求項4】(A)成分の原料であるエポキシ樹脂がテトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルである請求項1または2に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。

【請求項5】(A)成分の原料である硬化触媒がイミダ ゾール類である請求項1または2に記載の多官能シアン 酸エステル樹脂組成物。

【請求項6】(A)成分の原料である硬化剤がジシアンジアミドである請求項2に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。

【請求項7】(B)成分である多官能シアン酸エステル 樹脂がビスフェノールAから誘導されたシアネートエス テルである請求項1または2に記載の多官能シアン酸エ ステル樹脂組成物。

【請求項8】請求項1、2、3、4、5、6または7に 記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物を必須成分と して絶縁材料に用いたプリント配線板。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性を改良した 多官能シアン酸エステル樹脂組成物およびこれらを絶縁 材料として用いたプリント配線板に関する。本発明の多 官能シアン酸エステル樹脂組成物は、特に高耐熱性や低 誘電特性が必要とされるプリント配線板用絶縁材料とし て有用である。

### [0002]

【従来の技術】近年、プリント配線板の多層化に伴い、主に信号速度向上の目的から、使用される樹脂の低誘電率化が要求されてきている。この様な要求からシアン酸エステル樹脂が用いられるようになり、独国特許2533122号、国際特許88/05443号等に提案されている。しかしながら、シアン酸エステル樹脂は単独硬化系で用いた場合、吸湿後の半田耐熱性に劣り、吸湿させた硬化物を加熱した半田浴中に浸漬させると硬化物にクラックやふくれが生じやすい。このため、一般にシアン酸エステル樹脂は他の成分で変性され、樹脂組成物として用いられている。この一例としてシアン酸エステル

-エポキシ樹脂組成物 (特公昭46-41112) が知られており、エポキシ樹脂はそのまま直接多官能シアン酸エステル樹脂との組み合わせで用いられている。この場合、系中のエポキシ樹脂の含有量が増加すると、吸湿後の半田耐熱性は改善されるものの、耐熱性が大きく低下し、十分満足されるものではなかった。

### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シアン酸エステルーエポキシ樹脂系組成物において、従来の方法で得られた硬化物よりも耐熱性(Tg)の高い樹脂組成物およびこれらを絶縁材料として用いたプリント配線板を提供することである。

### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を続けた結果、シアン酸エステルーエポキシ樹脂系組成物において、エポキシ樹脂として、予めエポキシ樹脂をプレリアクションで部分反応させたものを用いることにより耐熱性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は次のとおりである。

- (1)(A)エポキシ樹脂を硬化触媒とのプレリアクションにより部分反応させて得られる樹脂組成物と(B) 多官能シアン酸エステル樹脂と(C)硬化触媒とを必須成分とする多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (2)(A)成分がエポキシ樹脂を硬化剤と硬化触媒とのプレリアクションにより部分反応させて得られる樹脂組成物である(1)に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (3)(A)成分の原料であるエポキシ樹脂がテトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAのグリシジルエーテルとの反応物である(1)または(2)に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (4)(A)成分の原料であるエポキシ樹脂がテトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルである
- (1)または(2)に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (5)(A)成分の原料である硬化触媒がイミダゾール類である(1)または(2)に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (6)(A)成分の原料である硬化剤がジシアンジアミドである(2)に記載の多官能シアン酸エステル樹脂組成物。
- (7) (B) 成分である多官能シアン酸エステル樹脂が ビスフェノールAから誘導されたシアネートエステルで ある(1) または(2) に記載の多官能シアン酸エステ ル樹脂組成物。
- (8)(1)~(7)に記載の多官能シアン酸エステル 樹脂組成物を必須成分として絶縁材料に用いたプリント 配線板。

### [0005]

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)成分の

原料となるエポキシ樹脂は、公知のいかなる方法で得ら れたものでも用いることができる。一般的な製法として は、フェノールまたはその誘導体をエピハロヒドリンと 苛性ソーダ等のアルカリの存在下で反応させる方法であ るが、この限りではない。本発明で用いられるエポキシ 樹脂を例示すれば、ビスフェノールA、ビスフェノール S、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシスチルベン から誘導されるエポキシ樹脂;フェノールノボラック、 クレゾールノボラックから誘導されるノボラック型エポ キシ樹脂: テトラブロモビスフェノールA、ブロモ含有 フェノールノボラック、テトラブロモビスフェノールA とビスフェノールAのグリシジルエーテルとの反応物か ら誘導されるブロモ含有エポキシ樹脂;またはこれらの 混合物が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中でも入 手の容易さやコスト的優位性から、ビスフェノールA、 テトラブロモビスフェノールAから誘導されるエポキシ 樹脂またはテトラブロモビスフェノールAとビスフェノ ールAのグリシジルエーテルとの反応物であるエポキシ 樹脂が特に良い。

【0006】また、硬化物に難燃性を付与する場合に は、公知の難燃剤を使用することが可能であるが、

(A) 成分の原料であるエポキシ樹脂として、テトラブ ロモビスフェノールAやブロモ含有フェノールノボラッ クから誘導されるエポキシ樹脂またはテトラブロモビス フェノールAとビスフェノールAのグリシジルエーテル との反応物であるエポキシ樹脂等のブロモ含有エポキシ 樹脂を使用すれば難燃性を硬化物に付与できる。通常、 プリント配線板の絶縁材料として用いる場合にはUL規 格V-Oを達成する程度まで加える。

【0007】本発明で用いられる(A)成分の原料とな る硬化触媒は、公知のエポキシ樹脂の硬化触媒を用いる ことができる。このような硬化触媒について例示する と、トリフェニルホスフィン、トリー4-メチルフェニ ルホスフィン、トリー4ーメトキシフェニルホスフィ ン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、 トリー2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン 化合物およびこれらのテトラフェニルボレート塩;トリ ブチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシク ロ(5,4,0)ウンデセンー7、トリアミルアミン等の三級ア ミン;塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベ ンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウ ムテトラフェニルボレート等の四級アンモニウム塩;2 -エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダ ゾール等のイミダゾール類が例示されるが、これらに限 定されるものではない。これらの硬化触媒の中でも本目 的達成のためにはイミダゾール類が特に好ましい。

【0008】これらの硬化触媒は、樹脂組成物中に任意 の割合で加えることができるが、通常プレリアクション 終了後の樹脂組成物(多官能シアン酸エステル樹脂を加 える前)のゲルタイムが80℃~250℃の各所定温度 で1分~15分となるように配合する。

(3)

【0009】本発明で用いられる(A)成分の原料とな る硬化剤は、公知のエポキシ樹脂の硬化剤を用いること ができる。本発明に使用される硬化剤を例示すると、フ ェノールノボラック等の多価フェノール類、ジシアンジ アミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニ ルスルフォン等のアミン系硬化剤、無水ピロメリット 酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボ ン酸等の酸無水物硬化剤等があげられるが、これらに限 定されるものでない。これらの硬化剤の中でも本目的達 成のためにはジシアンジアミドが特に好ましい。

【〇〇10】これらの硬化剤は樹脂組成物中に任意の割 合で加えることができるが、通常はエポキシ樹脂との当 量比が1.5以下となるように配合する。これよりも大 きな配合比で加えた場合には、得られる硬化物の耐熱性 が低下してしまう。

【0011】エポキシ樹脂のプレリアクションは、有機 溶媒中にエポキシ樹脂と硬化触媒もしくはエポキシ樹脂 と硬化剤と硬化触媒を溶解させ、60℃~160℃の温 度で加熱しながら反応を行う方法、有機溶媒を使用しな いで上記エポキシ樹脂等を60℃~160℃の温度で溶 融混合しながら行う方法等を用いても行うことができ る。使用される有機溶媒は、アセトン、メチルエチルケ トン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモ ノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエー テル、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、テト ラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等の単 独または二種以上の混合物が挙げられるが、これに限定 されない。

【0012】プレリアクションによるエポキシ樹脂の部 分反応は、エポキシ樹脂と硬化触媒もしくはエポキシ樹 脂と硬化剤と硬化触媒の反応で、反応率が3%~40 %、より好ましくは5%~30%となるように反応条件 をコントロールして行われる。これ以下の反応率では本 発明の効果が薄く、これ以上の反応率では溶媒への溶解 性が低下し、ワニス作製時に支障をきたす。なお、反応 率はDSCの発熱ピークから算出する。

【OO13】本発明に用いられる(B)成分である多官 能シアン酸エステル樹脂は、原料となるフェノール類 と、クロロシアン、ブロモシアンに代表されるハロゲン 化シアンとを適当な有機溶媒中で脱ハロゲン化水素反応 をさせることによって得ることができるが、これらに限 定されるものでない。多官能シアン酸エステル樹脂の例 としては、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プ ロパン、1,1-ビス(4-シアナートフェニル)エタ ン、ビス(4-シアナート-3,5-ジメチルフェニ ル)メタン、1,3-ビス(4-シアナートフェニルー 1-(メチルエチリデン))ベンゼン、ビス(4-シア ナートフェニル) チオエーテル、ビス (4ーシアナート フェニル) エーテル等の2官能型シアネート樹脂;フェ ノールノボラック、クレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂をあげることができるが、これらに限定されない。本発明に用いられる(B)成分である多官能シアン酸エステル樹脂は、任意のものを用いることができるが、本目的達成のためには反応性や耐熱性の点からビスフェノールAから誘導されるシアネート樹脂が特に良い。

【0014】本発明に用いられる(C)成分である硬化 触媒は、多官能シアン酸エステル樹脂の硬化触媒であ り、公知のものを用いることができる。例示すれば、塩 酸、燐酸に代表されるプロトン酸;塩化アルミニウム、 3フッ化ホウ素錯体、塩化亜鉛に代表されるルイス酸; フェノール、ピロカテコール、ジヒドロキシナフタレン に代表される芳香族ヒドロキシ化合物; ナフテン酸亜 鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸 コバルト等といった有機金属塩;銅アセチルアセトナー ト、アルミニウムアセチルアセトナート等といった有機 金属錯体;トリエチルアミン、トリブチルアミン、キノ リン、イソキノリン、ジアザビシクロ[2, 2, 2]オク タン等といった3級アミン類;塩化テトラエチルアンモ ニウム、臭化テトラブチルアンモニウムに代表される4 級アンモニウム塩;イミダゾール類;水酸化ナトリウ ム、ナトリウムメチラート、トリフェニルホスフィン、 またはこれらの混合物が挙げられる。これらの硬化触媒 の中でも本目的達成のためにより好ましくは、ナフテン 酸亜鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸スズなどの有 機金属塩、銅アセチルアセトナート等の有機金属錯体、 イミダゾール類、フェノール類またはこれらの混合系が 挙げられる。これらの硬化触媒は樹脂組成物中に任意の 割合で加えることができるが、通常、全樹脂組成物のゲ ルタイムが80℃~250℃の各所定温度で1分~15 分となるように配合する。

【0015】本発明の樹脂組成物中には目的を損なわな い範囲で、他の熱硬化性樹脂を併用することができる。 例示すれば、ビスマレイミド類、ビスマレイミド類とジ アミンとの付加重合物; ビスフェノールAのビスビニル ベンジルエーテル化物、ジアミノジフェニルメタンのビ ニルベンジル化物に代表されるアルケニルアリールエー テルまたはアミン樹脂; ビスフェノールAのジプロパギ ルエーテル、ジアミノジフェニルメタンのジプロパギル 化物に代表されるアルキニルエーテルまたはアミン樹 脂;その他、フェノール樹脂、レゾール樹脂、アリルエ ーテル系化合物、アリルアミン系化合物、イソシアネー ト、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレ ート、ビニル基含有ポリオレフィン化合物等が挙げられ るが、これらに限定されない。熱可塑性樹脂も添加する ことが可能であり、例示すればポリフェニレンエーテ ル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポ リイミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリ メタクリレート、末端アミンおよび末端カルボキシル基

変性ポリブタジエンーアクリロニトリルゴムおよびそれらの変性物が挙げられるがこれらに限定されない。これらの樹脂は多官能シアン酸エステル樹脂組成物中に混合されていても良いし、予め反応させておいて用いることもできる。

【0016】本発明では使途により組成物中に有機系難燃剤、無機系難燃剤、離型剤、表面処理剤、充填剤等の公知の添加剤を加えても良い。有機系難燃剤としては、ブロモ含有ポリカーボネート、ブロモ含有ポリフェニレンオキサイド、ブロモ含有ポリアクリレート、ブロモ含有ポリスチレン等を、無機系難燃剤としては、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、赤リン等を、離型剤としてはワックス類、ステアリン酸亜鉛等を、表面処理剤としてはシランカップリング剤等を挙げることができる。充填剤としてはシリカ、アルミナ、タルク、クレー等を挙げることができる。

【0017】本発明の多官能シアン酸エステル樹脂組成物を絶縁材料に用いたプリント配線板は、特に低誘電特性や高耐熱性が必要な分野に用いられる。本発明のプリント配線板の製造は、いかなる方法を用いても行うことができる。一般的な製法としては、多官能シアン酸エステル樹脂等を含む熱硬化性樹脂組成物を有機溶媒に溶解した溶液である樹脂ワニスを基材に含浸させ、熱処理してプリプレグとした後に、プリプレグと銅箔とを積層、加熱成形して両面銅張り積層板とする。この後、めっきスルーホールで上下の配線を接続し、さらに銅をエッチングで除去することにより、パターンを形成する方法であるが、これに限定されるものではない。

【0018】使用される有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等の単独または二種以上の混合物が挙げられるが、これに限定されない。樹脂ワニスを含浸させる基材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の無機または有機繊維からなる織布、不織布、マット、紙あるいはこれらの組み合わせがあげられる。

【0019】プリプレグの熱処理条件は、使用する溶媒、添加触媒、その他の各種添加剤の種類や使用量に応じて適宜選択されるが、通常100℃~200℃の範囲で3分~30分の条件で行われる。

【0020】プリプレグと銅箔との積層、加熱成形方法としては、150  $\mathbb{C}$   $\sim$  300  $\mathbb{C}$  の温度で、10 K g/c  $m^2$   $\sim$  100 K g/c  $m^2$  の成形圧で、20 %  $\sim$  300 % の時間で熱プレスする方法が例示される。めっきスルーホールは、ドリルで開けた穴の壁面に無電解銅めっきを施して導通化させる方法が例示される。

[0021]

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 合成例

本合成例は、本発明で用いられるエポキシ樹脂と硬化触 媒もしくはエポキシ樹脂と硬化剤と硬化触媒とから得ら れるプレリアクションさせた樹脂組成物の合成例に関す る。

### 合成例1

テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAのグリシジルエーテルとの反応物であるエポキシ樹脂(住友化学工業(株)製、商品名スミエポキシESB-500)と2-エチルー4-メチルイミダゾールを表1中に示した配合割合で配合し、溶媒としてMEK(メチルエチルケトン)を加えて樹脂含有率60%のワニスを作製した。このワニスを加熱し、溶媒を還流させながら反応を2hr行いプレリアクションさせた。この後、溶媒を減圧蒸留で取り除き目的とする樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の反応率はDSCの発熱ピークの変化から算

出すると9%であった。

【0022】合成例2

テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAのグリシジルエーテルとの反応物であるエポキシ樹脂(住友化学工業(株)製、商品名スミエポキシESB-500)とメチルセロソルブに溶解させたジシアンジアミドの10%溶液と2-エチル-4-メチルイミダゾールを配合し、表1中に示した配合割合(重量比)とした。さらに、溶媒としてMEKを加えて樹脂含有率60%のワニスを作製した。このワニスを加熱し、溶媒を還流させながら反応を2hr行いプレリアクションさせた。この後、溶媒を減圧蒸留で取り除き目的とする樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の反応率はDSCから11%であった。

表1. プレリアクションに用いた原料の組成 【0023】 【表1】

| <u> </u>  |      |       |  |  |
|-----------|------|-------|--|--|
|           | 合成例1 | 合成例2  |  |  |
| ESB-500   | 100  | 100   |  |  |
| DICY      | _    | 2. 17 |  |  |
| 2 E 4 M Z | 0. 1 | 0.1   |  |  |

ESB-500:スミエポキシESB-500

DICY: ジシアンジアミド

2E4MZ:2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0024】実施例1、2

本実施例は、本発明の多官能シアン酸エステル樹脂組成物を用いた硬化物の作製例に関するものである。表2中に記載の配合割合(重量比)で配合した多官能シアン酸エステル樹脂組成物を溶融混合し、170℃で予備硬化を行った。予備硬化後の半硬化生成物を175℃/50Kg/cm²の条件下で2時間熱プレスし、目的の硬化物を得た。得られた硬化物の樹脂単独硬化物物性を表2に示す。

### 【0025】実施例3、4

本実施例は、本発明の多官能シアン酸エステル樹脂組成物を用いた銅張り積層板の作製例に関するものである。表3中に記載した配合割合(重量比)で配合した多官能シアン酸エステル樹脂組成物をMEK(メチルエチルケトン)に溶解させ、均一な樹脂ワニスを作製した。該ワニスをガラスクロス(商品名KS-1600S962LP、鐘紡(株)製)に含浸し、160℃の熱風乾燥器で6分処理してプリプレグを得た。プリプレグ5枚と銅箔(TSTO処理、厚さ35μm、古河サーキットホイル(株)製)を重ね合わせ、175℃で2時間熱プレスを行い、1mm厚さの銅張り積層板を得た。得られた積層板の物性を表3に示す。

【0026】比較例1、2

表2中に記載した配合割合で配合した多官能シアン酸エ

ステル樹脂組成物を溶融混合し、170℃で予備硬化を行った。予備硬化後の半硬化生成物を175℃/50Kg/cm²の条件下で2時間熱プレスし、目的の硬化物を得た。得られた硬化物の樹脂単独硬化物物性を表2に示す。

### 【0027】比較例3、4

表3中に記載した配合割合で配合した多官能シアン酸エステル樹脂組成物をMEK(メチルエチルケトン)とメチルセロソルブに溶解させ、均一な樹脂ワニスを作製した。該ワニスをガラスクロス(商品名KS-1600S962LP、鐘紡(株)製)に含浸し、160℃の熱風乾燥器で6分処理してプリプレグを得た。プリプレグ5枚と銅箔(TSTO処理、厚さ35μm、古河サーキットホイル(株)製)を重ね合わせ、175℃で2時間熱プレスを行い、1mm厚さの銅張り積層板を得た。得られた積層板の物性を表3に示す。

【0028】なお、表2および表3において、物性は次の方法で測定した。

- ・ガラス転移温度:セイコー電子工業(株)製熱分析装置TMA120を用いて熱膨張曲線の変極点から求めた。
- ・誘電率、誘電正接:日本ヒューレットパッカード (株)製インピーダンスアナライザー4291を用いて 測定した。
- ・銅箔剥離強度: JIS-C-6481に準じて測定した。

表2. 樹脂単独硬化物物性

[0029]

【表2】

|                     | 実施例    | 実施例          | 比較例    | 比較例    |
|---------------------|--------|--------------|--------|--------|
|                     | 1      | - <b>2</b> · | 1 1    | 2      |
| 合成例1の樹脂組成物          | 100    |              | _      | _      |
| 合成例2の樹脂組成物          | -      | 102.17       | _      | _      |
| ESB-500             | -      | _            | 100    | 100    |
| DICY                | _      | _            |        | 2.17   |
| 2 E 4 M Z           | _      | -            | 0.1    | 0.1    |
| ビスフェノールAのジシアネ<br>ート | 60     | 60           | 60     | 60     |
| ナフテン酸亜鉛             | 0.12   | 0.12         | 0.12   | 0.12   |
| 誘電率(1GHz)           | 2.77   | 2.84         | 2.78   | 2.80   |
| 誘電正接(1GHz)          | 0.0010 | 0.0010       | 0.0012 | 0.0011 |
| Tg (TMA法)           | 165    | 152          | 139    | 134    |

ビスフェノールAのジジアネート: 2,2-ビス(4-シア

[0030]

ナートフェニル)プロパン

【表3】

表3. 積層板物性

|                 | 実施例    | 実施例    | 比較例    | 比較例    |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
|                 | 3      | 4      | 3      | 4      |
| 合成例1の樹脂組成物      | 100    | _      | _      | _      |
| 合成例2の樹脂組成物      | -      | 102.17 | _      | _      |
| ESB-500         | -      | _      | 100    | 100    |
| DICY            | _      | _      | _      | 2.17   |
| 2 E 4 M Z       | _      | _      | 0.1    | 0.1    |
| ビスフェノールAのジシアネート | 60     | 60     | 60     | 60     |
| ナフテン酸亜鉛         | 0.12   | 0.12   | 0.12   | 0.12   |
| 誘電率(1GHz)       | 3.82   | 3.88   | 3.83   | 3.86   |
| 誘電正接(1GHz)      | 0.0009 | 0.0010 | 0.0011 | 0.0011 |
| Tg (TMA法)       | 159    | 155    | 141    | 136    |
| 銅箔剥離強度(Kg/cm)   | 1.26   | 1.18   | 1.20   | 1.16   |

# [0031]

【発明の効果】本発明の多官能シアン酸エステル樹脂から得られる樹脂単独硬化物は、低誘電性および高耐熱性

に優れる。この効果により、これらの樹脂組成物を絶縁 材料に用いたプリント配線板も低誘電性および高耐熱性 に優れる。